

Хлорсодержащие порфирины Fe (III) для контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата

Исламова Р.М.,^a Назарова С.В.,^{*a} Койфман О.И.^b

^a Учреждение Российской академии наук Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа. Факс: 347 235 6166; тел: 347 235 6166; E-mail: ruzin@anrb.ru

^b Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф.Энгельса, 7, Иваново. E-mail: koifman@isuct.ru

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная азодиизобутиронитрилом или пероксидом бензоила, в присутствии хлорсодержащих комплексов 5,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина и 5,10,15,20-тетракис(3'-бутоксифенил)порфирина Fe (III). Обнаружены признаки "живого" роста макроцепей. Найдено, что при использовании в качестве инициатора пероксида бензоила исследованные порфирины резко замедляют полимеризацию.

Введение

Радикальная полимеризация в режиме "живых" цепей в последние годы стала одним из важнейших направлений получения синтетических полимеров. Разработанные подходы позволяют эффективно управлять процессом на всех стадиях и получать полимеры с улучшенным комплексом свойств. В настоящее время "живая" радикальная полимеризация с участием металлопорфиринов известна в основном для комплексов кобальта, родия и алюминия^{1,2}.

Целью данной работы было исследование радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной азодиизобутиронитрилом (АИБН) или пероксидом бензоила (ПБ), в присутствии хлорсодержащих комплексов 5,10,15,20-тетракис(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина (П-1) (рис. 1, а) и 5,10,15,20-тетракис(3'-бутоксифенил)порфирина (П-2) Fe (III) (рис. 1, б), отличающихся заместителями в фенильном кольце.

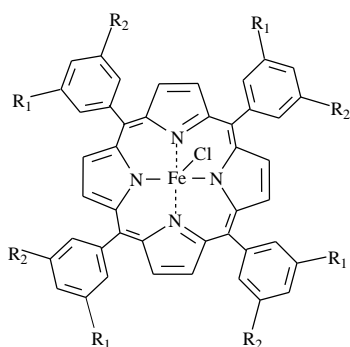


Рис. 1. а) П-1: $R_1 = R_2 = C(CH_3)_3$;
б) П-2: $R_1 = H$, $R_2 = OC_4H_9$

Результаты и обсуждение

Использование комплексов порфиринов Fe (III) в полимеризации ММА, инициированной АИБН, при 60 и 80°C позволяет проводить процесс без гелевого эффекта. При этом конверсия линейно зависит от времени. Последовательное повышение

концентрации добавки способствует снижению общей скорости полимеризации (рис. 2).

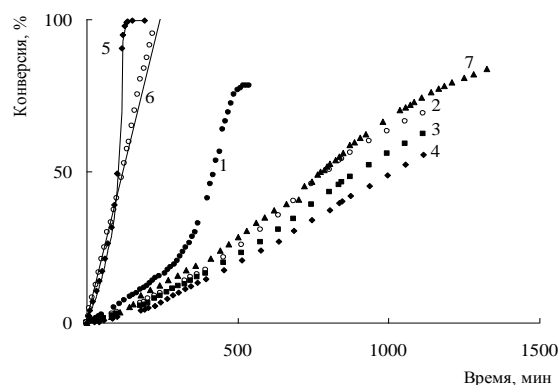


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени при полимеризации ММА при 60 (1-4, 7) и 80°C (5-6) в присутствии АИБН и порфиринов П-1 и П-2. $[АИБН] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; $[П-1] = 0$ (1, 5), 0.5×10^{-3} (2), 1.0×10^{-3} (2, 6) и 2.0×10^{-3} (4) моль/л; $[П-2] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л (7)

Из рис. 2 видно, что скорость полимеризации в присутствии бутоксильного порфирина немного выше, чем в случае третбутильного. Очевидно, это связано с особенностями электроно-донорного и пространственного строения заместителей в фенильном кольце. Бутоксильная группа обладает большей донорной способностью, и, следовательно, способствует более быстрому распаду аддуктов порфирина и радикалов роста, чем третбутильная группа. Кроме того, сказывается и то, что в комплексе П-1 содержатся два заместителя, а не один, как в случае П-2. Однако влияние порфиринов П-1 и П-2 принципиально не отличается.

В присутствии железопорфиринов П-1 и П-2 происходит снижение примерно в 2-3 раза молекулярных масс (ММ) полученного полиметилметакрилата (ПММА) по сравнению с образцами, синтезированными только на основе АИБН (рис. 3).

Среднечисленная ММ полимеров, синтезированных в присутствии АИБН и

железопорфиринов П-1 и П-2 при различных температурах, начиная с 10% конверсии, линейно зависит от степени превращения полимера (рис. 3). Значения коэффициентов полидисперсности практически не меняются в ходе полимеризации и составляют 1.4-1.7.

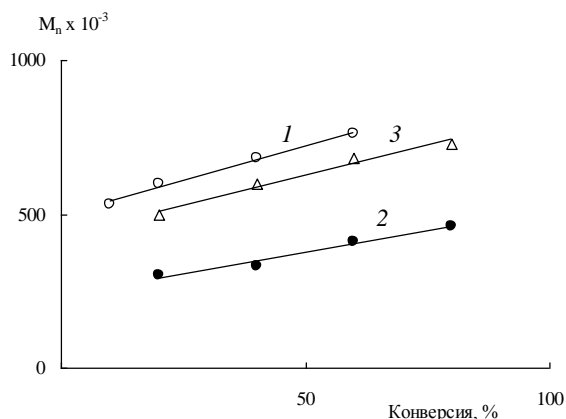


Рис. 3. Зависимость среднечисленной ММ ПММА, полученного в присутствии АИБН и порфиринов П-1 (1, 2) и П-2 (3), от конверсии мономера. [П-1] = [П-2] = [АИБН] = 1×10^{-3} моль/л. Температура полимеризации: 60 (1, 3) и 80°C (2)

На рис. 4 представлены ГПХ-кривые ПММА, полученного в присутствии порфирина П-1 при 60°C. Видно, что кривые унимодальны и ростом конверсии последовательно сдвигаются в область более высоких ММ. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы П-2 – АИБН. Молекулярно-массовые характеристики

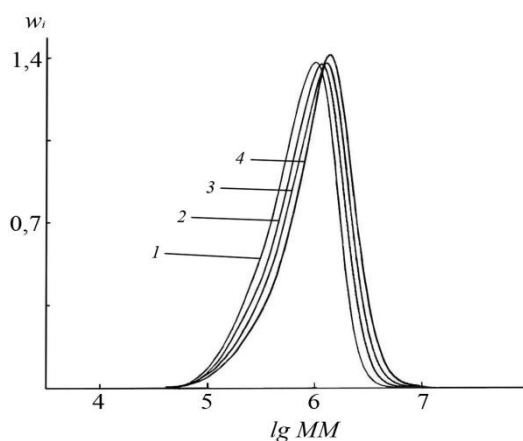
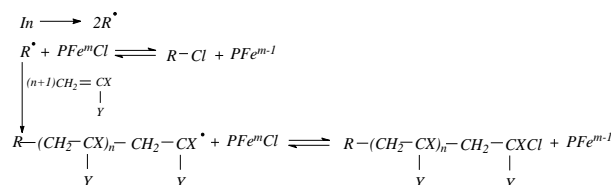


Рис. 4. ГПХ-кривые образцов ПММА, полученного в присутствии П-1 и АИБН при температуре 60°C. [П-1] = [АИБН] = 1×10^{-3} моль/л. Конверсия мономера: 10 (1), 20 (2), 40 (3) и 60 (4); w_i – массовая доля макромолекул заданной ММ свидетельствуют о протекании контролируемой радикальной полимеризации.

С учетом полученных данных можно предположить, что при полимеризации ММА, инициированной АИБН в присутствии хлорсодержащих комплексов порфиринов П-1 и П-2,

наблюдаются признаки псевдоживого роста макроцепи по механизму обратимого переноса атома RATRP по схеме³:

При этом следует учитывать, что наряду с «живыми», могут образовываться и «мертвые» макромолекулы за счет квадратичного обрыва макрорадикалов вследствие протекания обычной свободнорадикальной полимеризации. Это, в свою очередь, объясняет тот факт, что зависимость среднечисленной ММ от конверсии отсекает участок на оси ординат.



Схема

При исследовании радикальной полимеризации ММА в массе до глубоких стадий превращения, инициированной ПБ в присутствии железохлорпорфиринов, обнаружено, что общая скорость процесса резко падает. При эквимольном содержании компонентов (концентрация инициатора и добавки равна 1.0 ммоль/л) при 60°C выход ПММА не превышает 20% более чем за 20 часов, а при увеличении концентрации железохлорпорфирина от 0.5 до 3.0 ммоль/л (концентрация ПБ равна 1.0 ммоль/л) максимальный выход полимера составил 15% за 25 ч, то есть полимеризация ММА сильно замедляется сразу после распада ПБ. С помощью спектральных исследований установлено, что железохлорпорфирины взаимодействуют с ПБ (или бензоилокисильными радикалами), в результате чего образуются продукты, не активные в реакциях полимеризации.

Таким образом, при полимеризации ММА, инициированной АИБН, в присутствии железохлорпорфиринов наблюдаются признаки «живого» роста цепей. Влияние порфиринов с бутоксибензильными и третбутилфенильными заместителями на процесс полимеризации практически одинаковое. При инициировании полимеризации ММА ПБ исследованные порфирины ингибируют процесс, что обусловлено комплексообразованием металлосодержащего и пероксидного соединений, которое приводит к формированию продуктов, не активных в реакции полимеризации.

Экспериментальная часть

ММА (фирма «Fluka», Германия) перед использованием дважды перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 48^\circ\text{C}$, $p = 140$ мм рт. ст.). АИБН и ПБ трехкратно перекристаллизовывали из этанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Металлопорфирины получали и очищали по методике⁴. Чистоту использованных реагентов контролировали методом $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии.

Для полимеризации в массе реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали раствор трехкратным повторением циклов замораживание – размораживание до остаточного давления 1.3 Па и запаивали ампулу, помещали ее в термостат с температурой $(60 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ и выдерживали до достижения соответствующей степени конверсии. Затем ампулу охлаждали и вскрывали. Образовавшийся полимерный продукт растворяли в ацетоне и осаждали 10 – 15-кратным избытком метанола. От остатков инициатора и модифицирующей добавки образцы очищали путем трехкратного переосаждения. Кинетику процесса на глубоких степенях превращения (затворная жидкость: глицерин) изучали дилатометрически⁵.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли с использованием гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Waters GPC 2000 System» (элюент – тетрагидрофуран, скорость потока – $0.5 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$). Систему колонок калибровали по полистирольным стандартам с $M_w/M_n \leq 1.2$.

Спектры ^1H ЯМР растворов полимеров в CDCl_3 записывали при 25°C на приборе AM-300 (фирма «Bruker», Германия) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта и использовали для

определения содержания синдиотактических последовательностей в макромолекулах⁶.

Физико-химические характеристики очищенных перегнанных растворителей (метанол, ацетон, тетрагидрофуран, дейтерохлороформ), а также глицерина, используемого в качестве затворной жидкости, соответствовали литературным данным⁷.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00967-а).

Библиографический список

- 1 Kamigato M., Ando T., Sawamoto M. // *Chemical Reviews*. **2001**. V. 101. P. 3689.
- 2 Hosokawa Y., Kuroki M., Aida T., Inoue S. // *Macromolecules*. **1991**. V. 24. P. 824.
- 3 Matyjaszewski K., Xia J. // *Chemical Reviews*. **2001**. V. 101. P. 2921.
- 4 Smith K.M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier, **1975**. 590 p.
- 5 Гладышев Г.П. *Полимеризация виниловых мономеров*. Алма-Ата: Наука, **1964**. 322 с.
- 6 Ferguson R.C. // *Journal of American Chemical Society, Polymer Preparation*. **1985**. V. 6. P. 182.
- 7 Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. Москва: Мир, **1976**. 542 с.